

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85105850.3

22 Anmeldetag: 13.05.85

51 Int. Cl.⁴: **B 41 N 1/08**
C 23 F 1/20, C 25 F 3/04
C 25 D 11/04

30 Priorität: 11.06.84 US 619105

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.86 Patentblatt 86/3

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL SE

71 Anmelder: **AMERICAN HOECHST CORPORATION**
Route 202-206 North
Somerville, N.J. 08876(US)

72 Erfinder: **Wells, John E.**
19 Bowlby Street
Hampton New Jersey 08801(US)

74 Vertreter: **Euler, Kurt Emil, Dr. et al,**
KALLE Niederlassung der Hoechst AG Rheingastrasse
190 Postfach 3540
D-6200 Wiesbaden 1(DE)

54 **Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von Aluminiumerzeugnissen für lithographische Zwecke. Es handelt sich dabei um ein mehrstufiges Verfahren, bei dem die Oberfläche des flächigen Aluminiumerzeugnisses hergestellt wird durch

a) Eintauchen des flächigen Aluminiums in ein

1. 1 bis zu etwa 25 Gew.-% Salzsäure und/oder Salpetersäure und

2. 1 bis etwa 25 Gew.-% einer anorganischen Fluorionen enthaltenden Säure oder eines ihrer Salze

enthaltendes Bad während einer Zeit, die ausreichend lang ist, um die Oberfläche des Aluminiums anzuätzen;

b) elektrochemisches Aufrauen des flächigen Aluminiums in einem wäßrigen Elektrolyten, der eine oder mehrere Säuren aus der Salpeter- und Salzsäure umfassenden Gruppe enthält; und

c) anodische Oxidation des flächigen Aluminiums in einem wäßrigen Elektrolyten, der eine oder mehrere Säuren aus der Schwefel- und Phosphorsäure umfassenden Gruppe enthält.

Vorzugsweise werden als fluorhaltige Verbindungen insbesondere HF, HSiF₆, HPF₆, HBF₄, K₂ZrF₆, K₂TiF₆, NH₄F oder NH₄HF₂ eingesetzt.

Bei den Oberflächen ist eine Richtungsorientierung vermieden, und die fertigen Druckerzeugnisse zeichnen sich durch hohe Druckauflagen aus.

0167751

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

84/K099

9. Mai 1985
WLK-Dr.K.-wf

Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung der Oberfläche von Aluminiumfolien, mit dessen Hilfe die Folienoberfläche für die Verwendung für Flachdruckplatten geeignet gemacht wird.

10 Die Herstellung von Druckplatten durch Beschichten der Oberfläche eines Trägers aus Aluminiumfolie mit einem für den Flachdruck geeigneten lichtempfindlichen Gemisch und Belichtung durch eine Vorlage und abschließende Entwicklung ist seit langem bekannt. Die zurückbleibenden
15 oleophilen Bildstellen nehmen beim Drucken Farbe an und übertragen sie, während die hydrophilen Nichtbildstellen beim Drucken Wasser oder wäßrige Lösungen annehmen und die fette Druckfarbe abstoßen.

20 Es ist ebenfalls seit langem bekannt, daß durch ein Aufrauen der Aluminiumoberflächen, sei es mechanisch, z.B. mit Hilfe von Drahtbürsten oder Schleifmittelsuspensionen, oder elektrochemisch mit Hilfe von elektrolytischen Säurelösungen, z.B. Salpetersäurelösungen, die Druckauflage einer Platte entscheidend gesteigert werden kann.

25 Elektrolytische Verfahren zum Aufrauen von Aluminium weisen gegenüber dem mechanischen Aufrauen viele Vorteile auf (vgl. z.B. US-A 3 072 546 und 3 073 765). Für bestimmte Zwecke wird eine besonders feine und gleich-
30 mäßige Aufrauung gewünscht. Diese Eigenschaften sind

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 2 -

5 von besonderer Bedeutung, wenn das Aluminium als Träger für Flachdruckplatten verwendet werden soll. In einem wäßrigen Salzsäureelektrolyten kann eine sehr feine Aufrauhung erzielt werden, doch muß dabei die Stromdichte recht niedrig gehalten werden, da sonst auf der Aluminiumoberfläche Lochfraß auftritt. Infolge der geringen Stromdichte sind die Aufrauzeiten relativ lange.

10 Das elektrolytische Aufrauh von Aluminiumfolien mit Salz- oder Salpetersäure ist bekannt und wird u.a. in den US-A 3 980 539, 3 072 546, 3 073 765, 3 085 950, 3 935 080, 3 963 594 und 4 052 275 beschrieben.

15 Durch die elektrochemische Aufrauhung wird die Oberfläche stark vergrößert, was zu einer Verbesserung der Druckeigenschaften führt. Dennoch treten bei diesen Verfahren Schwierigkeiten auf. Denn die Oberfläche ist zwar gleichmäßig strukturiert und besitzt einen großen Flächeninhalt, doch die Aufrauhung ist relativ flach.

20 Daraus entstehen zwei Probleme: 1. Die Druckplatten werden in einem Vakuumrahmen schlecht angesaugt, wodurch es zu Unterstrahlungen kommt; und 2. die Platten besitzen ein ungenügendes Wasseraufnahmevermögen, wodurch Schwierigkeiten bei der Aufrechterhaltung eines breiten Bereiches der Farb-/Wasser-Balance während des Druckvorganges verursacht werden. Die Folgen können Qualitäts-
25 einbußen beim Drucken sein.

30 Aus der US-A 4 242 417 ist ein Verfahren zum Aufrauh von Aluminiumträgern bekannt, bei dem die Träger zu-

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 3 -

nächst mechanisch aufgeraut werden, z.B. mit Hilfe einer Drahtbürste oder einer Schleifmittelsuspension, und anschließend in einer gesättigten wäßrigen Lösung eines Aluminiumsalzes einer Mineralsäure, die gegebenenfalls noch bis zu 10 % einer Mineralsäure enthält, ge-
5 beizt werden. Die aufrauende Wirkung dieser Lösung kann gegebenenfalls durch eine Elektrolyse verstärkt werden.

Dieses Verfahren besitzt einige Nachteile. Erstens ist
10 die Oberfläche durch das Aufrauen in der Schleifmittelsuspension richtungsorientiert strukturiert, wodurch die Druckqualität und die Farb-/Wasser-Balance beeinträchtigt werden. Zweitens ist die Oberfläche durch winzige Partikel des Schleifmittels verunreinigt. Drittens unterliegt das Aufrauungsverfahren mittels einer Schleifmittelsuspension ständigen Schwankungen. Die Borsten der
15 Bürsten werden durch den Gebrauch kürzer, und die Schleifmittelsuspension büßt beim Gebrauch von ihrer Abriebfähigkeit ein, so daß frisches Material zugeführt werden muß. Die Reinheit der Aluminiumoberfläche hängt
20 von der Zeit ab, da ständig $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 und Aluminiumpartikel entstehen. All dies führt zu Oberflächen unterschiedlicher Qualität.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Vorteile der elektrochemischen Aufrauung zu erhalten, ohne die Nachteile der mechanischen Aufrauung in Kauf nehmen zu müssen.

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 4 -

Die vorliegende Erfindung sieht einen Träger aus flächigem Aluminium vor, der durch

a) Eintauchen des flächigen Aluminiums in ein

1. 1 bis zu etwa 25 Gew.-% Salzsäure und/oder Salpetersäure und

2. 1 bis etwa 25 Gew.-% einer anorganischen Fluorionen enthaltenden Säure oder eines ihrer Salze

enthaltendes Bad während einer Zeit, die ausreichend lang ist, um die Oberfläche des Aluminiums anzuätzen;

b) elektrochemisches Aufrauen des flächigen Aluminiums in einem wäßrigen Elektrolyten, der eine oder mehrere Säuren aus der Salpeter- und Salzsäure umfassenden Gruppe enthält; und

c) anodische Oxidation des flächigen Aluminiums in einem wäßrigen Elektrolyten, der eine oder mehrere Säuren aus der Schwefel- und Phosphorsäure umfassenden Gruppe enthält;

hergestellt wird.

Die erfindungsgemäß behandelten Oberflächen sind somit durch einen chemischen Ätzvorgang mattiert, wodurch die Richtungsorientierung vermieden wird, die bei mechanischen Aufrauverfahren deutlich zu beobachten ist. Auf das chemische Ätzen folgt ein elektrochemischer Aufrau-

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 5 -

schritt, in dem auf der geätzten Oberfläche eine zusätz-
liche Körnung angebracht wird. Man erhält eine Oberflä-
che mit vergrößertem Flächeninhalt und besserer Kapil-
larnetzung, die durch eine verbesserte Farb-/Wasser-
5 Balance der mit den erfindungsgemäßen Trägern herge-
stellten Druckplatten zum Ausdruck kommt.

Erfindungsgemäß geeignete Aluminiumfolien sind solche,
die teilweise Legierungsbestandteile durch Verunreini-
10 gung enthalten, wie z.B. die Legierungen 1050, 1100 und
3003 der Aluminum Association. Die Dicke der erfindungs-
gemäß eingesetzten Aluminiumfolien liegt im für diese
Zwecke üblichen Bereich und beträgt z.B. zwischen 0,1
und 0,64 cm (0,004 und 0,025 inches). Die Wahl der je-
15 weils besten Dicke der Aluminiumfolie bleibt dem Fach-
mann überlassen.

Bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen
Verfahrens wird die zugeschnittene oder fortlaufende
20 Aluminiumfolie zunächst entfettet und dann chemisch ge-
ätzt, wozu die Folie in ein wäßriges Bad mit einem
Gehalt an

1. Salz- und/oder Salpetersäure und
- 25 2. einer anorganischen fluorionenhaltigen Säure oder ei-
nem ihrer Salze, insbesondere HF, HSiF₆, HPF₆, HBF₄,
K₂ZrF₆, K₂TiF₆, NH₄F oder NH₄HF₂

getaucht wird.

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 6 -

Die eingesetzte Menge an Salz- und/oder Salpetersäure beträgt 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt liegt sie zwischen 5 und 18 Gew.-%, insbesondere zwischen 7 und 12 Gew.-%.

- 5 Die in dem Bad eingesetzte Menge an der fluorionenhaltigen Verbindung beträgt 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 12 Gew.-%.

- 10 Zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften der Folie kann das vorstehend beschriebene Bad gegebenenfalls auch noch andere Bestandteile enthalten, wie z.B. Ammonium-, Kalium-, Natrium- oder Lithiumpersulfat, -peroxydisulfat oder -disulfat. Außerdem kann das Bad Sulfonsäuren enthalten. Die Temperatur des Bades liegt zwischen 10 und
- 15 95 °C, bevorzugt zwischen 20 und 80 °C, insbesondere zwischen 25 und 60 °C. Die Eintauchzeit beträgt vorzugsweise etwa 5 sec bis 3 min. Längere Zeiten sind möglich, jedoch nicht zweckmäßig, da in diesen Fällen eine übermäßige Aluminiumauflösung stattfindet. Bevorzugt beträgt
- 20 die Eintauchzeit 20 bis 120 sec, insbesondere 40 bis 80 sec. Dadurch, daß die Aluminiumfolie und eine weitere Elektrode im Bad gegebenenfalls an eine Stromquelle angeschlossen werden, kann das Tauchverfahren in eine
- 25 Elektrolyse umgewandelt werden, doch ist dies eine Frage des Anwendungsfalles und eine Kostenfrage. Im Fall einer Elektrolyse kann Wechsel- oder Gleichstrom einer Dichte von 30 bis 45 A/dm² während 30 bis 60 sec eingesetzt werden, wobei die Aluminiumfolie die Kathode darstellt.

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 7 -

Die Beschaffenheit der Ätzlösung ändert sich nicht, da beim Ätzen des Aluminiums ein wasserunlösliches Aluminiumfluorid entsteht, das durch einfaches Abfiltrieren ständig entfernt werden kann. Nach dem Ätzen wird die Folie vorzugsweise abgespült, bevor die elektrochemische Aufrauhung der Stufe b) beginnt.

Als nächster Verfahrensschritt erfolgt erfindungsgemäß eine elektrolytische Aufrauhung des Aluminiums in einer wässrigen Elektrolytlösung mit einem Gehalt an Salpeter- und/oder Salzsäure und gegebenenfalls Wasserstoffperoxid. Die optimale Konzentration an Salzsäure, Salpetersäure und Wasserstoffperoxid hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie der jeweiligen Stromdichte, der Temperatur der Elektrolytlösung und den Eigenschaften des aufzurauhenden Aluminiumgegenstandes. Die günstigsten Parameter können im Einzelfall leicht durch einige einfache Versuche festgelegt werden.

Gegebenenfalls kann die Elektrolytlösung außerdem Oxalsäure, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid oder Wasserstoffperoxid (vgl. US-A 4 336 113), Borsäure (vgl. US-A 4 374 710) oder ein anderes der vielen Zusatzmittel enthalten, die für elektrochemische Aufrauhverfahren bekannt sind.

In dem elektrochemischen Aufrauhverfahren beträgt die Konzentration an Salpetersäure bevorzugt 3 bis 20 g/l, besonders bevorzugt 8 bis 20 g/l, insbesondere 10 bis 15 g/l. Bei einer Konzentration von mehr als 20 g/l bis

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 8 -

- etwa 500 g/l ist kein nennenswerter Unterschied in der Wirkung festzustellen; ab etwa 500 g/l beginnt die Wirkung nachzulassen. Die Konzentration an Salzsäure im elektrochemischen Aufrauhverfahren beträgt bevorzugt
- 5 3 bis 100 g/l, besonders bevorzugt 5 bis 60 g/l, insbesondere 8 bis 15 g/l. Die Konzentration an der gegebenenfalls verwendeten Oxalsäure beträgt bevorzugt 1 bis 80 g/l, besonders bevorzugt 5 bis 45 g/l, insbesondere 8 bis 20 g/l.
- 10 Die Konzentration an gegebenenfalls eingesetztem Wasserstoffperoxid beträgt bevorzugt 1 bis 60 g/l, besonders bevorzugt 10 bis 30 g/l, insbesondere 15 bis 20 g/l.
- 15 Die Konzentration an gegebenenfalls eingesetztem Aluminiumnitrat liegt bevorzugt bei der Sättigungsgrenze, besonders bevorzugt bei 65 bis 70 g/l, insbesondere bei 65 g/l.
- 20 Die Konzentration an gegebenenfalls eingesetztem Aluminiumchlorid beträgt bevorzugt 1 bis 10 g/l, besonders bevorzugt 1 bis 8 g/l, insbesondere 1 bis 5 g/l.
- 25 Die Konzentration an der gegebenenfalls eingesetzten Borsäure beträgt bevorzugt 1 g/l bis zur Sättigungsgrenze, besonders bevorzugt 5 bis 15 g/l, insbesondere 8 bis 12 g/l.
- 30 Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Stromdichte im Elektrolyten bevorzugt 30 bis 120 A/dm², besonders bevorzugt 45 bis 80 A/dm², insbesondere 45 bis 60 A/dm².

0167751

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 9 -

Die Elektrolysedauer beträgt bevorzugt 20 sec bis 3 min, besonders bevorzugt 20 bis 90 sec, insbesondere 20 bis 60 sec.

- 5 Der Abstand zwischen der Aluminiumoberfläche und einer inerten Elektrode, die vorzugsweise aus Graphit, Chrom oder Blei besteht, beträgt bevorzugt bis zu etwa 1,5 cm, insbesondere 1 bis 1,5 cm.
- 10 Die Aufrauhung wird bevorzugt mit Wechselstrom durchgeführt, wobei bei einer Frequenz über 50 Hz die beste Aufrauhwirkung erzielt wird. Besonders bevorzugt erstreckt sich der Frequenzbereich von 60 bis 300 Hz.
- 15 Der elektrochemischen Aufrauhung [Stufe b)] schließt sich eine anodische Oxidation [Stufe d)] der Folie an. Dazu wird die Folie durch ein Anodisierungsbad geführt, das z.B. Schwefel- oder Phosphorsäure enthält.
- 20 Die Säurekonzentration liegt bevorzugt zwischen 10 und 20 Gew.-%. Die Temperatur des Anodisierungsbades beträgt 20 bis 80 °C, wobei bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C die besten Ergebnisse erzielt werden. Sehr gute Ergebnisse werden auch erzielt, wenn die Folie im Anodisierungsbad der Einwirkung von Gleichstrom einer Dichte von 1 bis 100 A/0,305 m² (1 bis 100 A/ft²), vorzugsweise 10 bis 50 A/0,305 m² (10 bis 50 A/ft²), ausgesetzt wird. Die anodische Oxidation dauert 0,5 bis 30 min, gewöhnlich jedoch nicht länger als 1 bis 2 min.

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 10 -

Bei der Herstellung von Flachdruckplatten ist es vor-
teilhaft, die erfindungsgemäß behandelte Oberfläche vor
dem Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht einer hy-
drophilierenden Nachbehandlung zu unterwerfen. Durch das
5 Aufbringen einer solchen Zwischenschicht werden die Haf-
tung der lichtempfindlichen Schicht an der Plattenober-
fläche und die Hydrophilie der Aluminiumoberfläche ver-
bessert. Üblicherweise werden für die hydrophilierende
Behandlung Polyvinylphosphonsäure, Natriumsilikat, Alka-
10 lizirkoniumfluoride, wie Kaliumzirkoniumhexafluorid, und
Hydrofluorzirkonsäure eingesetzt.

Diese Stoffe sind in US-A 3 160 506 und 2 946 683 als
geeignet für die Vorbereitung von Aluminiumträgern für
15 die Aufnahme einer lichtempfindlichen Schicht beschrie-
ben.

Für den Flachdruck geeignete lichtempfindliche Gemische
umfassen typischerweise aromatische Diazoniumsalze,
20 Chinondiazide und aus dem Stand der Technik bekannte
photopolymerisierbare Verbindungen. Diese werden norma-
lerweise im Gemisch mit harzartigen Bindemitteln einge-
setzt, um die Druckauflage zu erhöhen. Als Beispiele aus
der großen Anzahl bekannter geeigneter Bindemittel die-
25 ser Art seien Polyurethane und Phenol/Formaldehyd-Harze
genannt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher
erläutert, ohne jedoch auf die gezeigten Ausführungsbei-
30 spiele beschränkt zu sein.

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 11 -

Vergleichsbeispiel A (Stand der Technik)

Eine Aluminiumplatte aus einer Legierung des Typs 1100 wurde in einer gebräuchlichen wäbrig-alkalischen Entfettungslösung entfettet und mit Wechselstrom von 900 C
5 in einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von 13 g/l an HNO_3 und 65 g/l an $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ elektrolytisch aufgeraut und anschließend abgespült. Danach wurde die Aluminiumoberfläche mit Gleichstrom von 240 C anodisch oxidiert, wobei das Aluminium als Anode diente. Der Elektrolyt
10 enthielt 150 g/l an H_2SO_4 . Die anodisch oxidierte Oberfläche wurde abgespült und durch Behandeln mit einer 2,2 g/l an Polyvinylphosphonsäure enthaltenden Lösung bei 65 °C während 30 sec hydrophiliert. Die Platte wurde wieder
15 abgespült, getrocknet und mit einer negativ arbeitenden Lösung beschichtet, die aus einem Polyvinylformal/Acetat/Alkohol Terpolymeren, Phosphorsäure, einem Phthalocyaninpigment und einem Diazoniumkondensationsprodukt von 3-Methoxy-4-diazo-diphenylaminsulfat und
20 4,4'-Bismethoxymethyldiphenylether, isoliert als Mesitylensulfonat, bestand. Die Lösung wurde so aufgetragen, daß ein Schichtgewicht von 700 mg/m^2 resultierte.

Nach dem Trocknen wurde die beschichtete Platte belichtet und entwickelt, wobei man auf einem 21-Stufen-Stauffer-
25 Keil eine vollgedeckte Stufe 7 erhielt. Die entwickelte und konservierte Platte wurde unter normalen Druckbedingungen auf einer Bogendruckmaschine unter Verwendung von Dahlgren-Feuchtwasser und einer Druckfarbe mittlerer Zähigkeit eingesetzt. Ein Vergleichsversuch zur Bestimmung
30 der Farb-/Wasser-Balance bestand darin, die Wasser-

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 12 -

- menge zu reduzieren, bis die Platte zu tonen begann, bzw. die Wassermenge zu erhöhen, bis die Platte völlig überflutet war. Im ersten Fall reichte die Wassermenge nicht für ein Sauberlaufen der Platte aus. Das führte dazu, daß Farbe auf die Nichtbildstellen der gedruckten Kopie geriet. Im zweiten Fall sammelte sich im Farbsystem ein Überschuß an Wasser an, was zu einer unerwünschten Verschlierung der Farbe und Blanklaufen der Walzen führte. Die Meßskala der Farb-/Wasser-Balance, die von 0 bis 100 reicht, ist zwar eine relative Skala, die von Presse zu Presse variiert, doch gibt sie die jeweilige Balance für jede Maschine zuverlässig an. Im vorliegenden Fall liegt das Minimum bei 36 und das Maximum bei 40.
- Mit der so hergestellten Druckplatte konnten bis zum Auftreten schadhafter Bildstellen nur 150 000 einwandfreie Drucke hergestellt werden.
- Ein Teil der Platte wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) und eines Perthometers auf seine Oberflächenrauigkeit geprüft. Bei 240-, 1200- und 6000-facher Vergrößerung wurde festgestellt, daß die Oberfläche aus gleichmäßigen Löchern eines Durchmessers von 2 bis 6 μm bestand. Außerdem bot die Oberfläche ein im wesentlichen ebenes Bild, da die Rauhtiefe praktisch überall gleich war. Im Durchschnitt betrug sie 4,5 μm .

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 13 -

Vergleichsbeispiel B (Stand der Technik)

Eine Platte wurde wie in Vergleichsbeispiel A beschrieben behandelt, beschichtet und geprüft, nur wurden an-
5 stelle von HNO_3 / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ zur elektrochemischen Auf-
rauhung des Aluminiums 8 g/l an HCl und 40 g/l an AlCl_3
verwendet. Unter praktischen Druckbedingungen wurden mit
der Platte bei Feuchtwasserwerten zwischen 36 und 42 nur
mäßig befriedigende Ergebnisse erzielt. Es konnten nur
180 000 einwandfreie Drucke hergestellt werden.

10 Bei der Betrachtung durch das REM wurde festgestellt, daß
die Oberfläche weniger Einzelporen aufwies als bei der
Aufrauhung mit HNO_3 . Die Oberfläche bestand aus gleich-
mäßigen Löchern eines Durchmessers von 6 bis 9 μm . Außer-
15 dem wurde festgestellt, daß die Oberfläche im wesentli-
chen eben war, d.h. es bestanden keine merklichen Unter-
schiede in der Rauhtiefe. Die durchschnittliche Rauhtiefe
betrug 5,25 μm .

20 Vergleichsbeispiel C

Eine Aluminiumplatte aus einer Legierung des Typs 1100
wurde in einer gebräuchlichen wäßrig-alkalischen Entfet-
tungslösung entfettet und abgespült. Die Platte wurde
dann 60 sec bei einer Temperatur von 60 °C in eine
25 Lösung getaucht, die 100 g/l an HNO_3 (100 %) und 100 g/l
an NH_4F enthielt. Die behandelte Platte wurde gut abge-
spült und getrocknet. Bei der Bewertung durch ein REM
bei 240-, 1200- und 6000-facher Vergrößerung wurde fest-
gestellt, daß die Oberfläche stark strukturiert war.

30 Sie wies gleichmäßig verteilte Erhebungen auf, die

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 14 -

5 einen Durchmesser von ungefähr 10 μm hatten und etwa
8 - 10 μm hoch waren; der Abstand von Spitze zu Spitze
betrug 40 - 50 μm . Es schien ferner offensichtlich zu
sein, daß die Wirkung der Ätzlösung auf das Aluminium
im intermetallischen Grenzbereich einsetzte und zu einer
im wesentlichen richtungsfreien Topographie führte.

10 Ein Teil des solchermaßen behandelten Aluminiums wurde
gemäß Vergleichsbeispiel A anodisch oxidiert und be-
schichtet. Von der belichteten und entwickelten Platte
wurde in einer Druckmaschine gedruckt, um die Bandbreite
der Farb-/ Wasser-Balance zu bestimmen. Es ergab sich ein
Bereich von 28 bis 52. Die Druckplatte wurde bereits nach
weniger als 50 000 Kopien unbrauchbar, was auf die grobe
15 Struktur der Oberfläche zurückzuführen ist.

Vergleichsbeispiel D

20 Eine Platte aus einer Aluminiumlegierung des Typs 1100
wurde nach den Angaben von Vergleichsbeispiel C behan-
delt, aber zusätzlich wurde ein Wechselstrom von 900 C
eingesetzt, um das Ätzen mit HNO_3 und NH_4F zu beschleu-
nigen. Nach der Behandlung wurde die Platte gründlich
abgespült und getrocknet. Bei der Bewertung durch ein REM
bei 240-, 1200- und 6000-facher Vergrößerung wurde eben-
falls festgestellt, daß die Oberfläche stark strukturiert
25 war. Sie war durch gleichmäßig verteilte Erhebungen ge-
kennzeichnet, die einen Durchmesser von etwa 10 μm und
eine Höhe von etwa 6 - 8 μm hatten; der Abstand von
Spitze zu Spitze betrug 35 - 45 μm . Die Topographie er-
30 schien gleichmäßig und im wesentlichen richtungsfrei.

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 15 -

Ferner wurde festgestellt, daß sie eine sehr feinporige, die gesamte Oberfläche gleichmäßig bedeckende Struktur hatte.

5 Ein Stück der so behandelten Platte wurde nach den Angaben von Vergleichsbeispiel A anodisch oxidiert, hydrophiliert und ebenfalls beschichtet. Die belichtete und entwickelte Platte wurde in einer Druckmaschine zum Drucken verwendet, um den Bereich der Farb-/Wasser-Balance be-
10 stimmen zu können. Es wurde ein Bereich von 28 bis 56 festgestellt. Der Druckversuch ergab, daß nur etwa 80 000 gute Drucke erhalten werden können, bevor die Platte unbrauchbar wird.

15 Beispiel 1

Eine Platte aus einer Aluminiumlegierung des Typs 1100, die gemäß den Angaben von Vergleichsbeispiel C in einer HNO_3 und NH_4F enthaltenden Lösung geätzt wurde, wurde
20 zusätzlich elektrochemisch aufgeraut, anodisch oxidiert und hydrophiliert, wie in Vergleichsbeispiel A beschrieben. Die so behandelte, abgespülte und getrocknete Platte wurde wie dort beschrieben beschichtet, belichtet, entwickelt und zum Drucken in einer Bogendruckmaschine eingesetzt. Es wurden 220 000 gute Drucke erhalten, bevor
25 die Platte unbrauchbar war. Der Farb-/Wasser-Balancebereich reichte von 28 bis 56.

Ein Stück der Platte wurde unter einem REM bei 240-,
1200- und 6000-facher Vergrößerung bewertet. Die Oberfläche bestand aus gleichmäßigen Löchern mit einem
30

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 16 -

Durchmesser von 2 - 4 μm . Außerdem wurde festgestellt, daß die Oberfläche nicht eben, sondern eher dreidimensional ausgebildet war. Die mittlere Rauhtiefe betrug 6,2 μm .

5

Beispiele 2 bis 5 und Vergleichsbeispiele E bis G

Die Beispiele zeigen die Wirkung einer Behandlung mit verschiedenen Beizmittelkombinationen mit anschließender elektrochemischer Aufrauhung. In allen Beispielen wurden
10 Platten aus der Aluminiumlegierung 1100 gemäß Vergleichsbeispiel A entfettet, anodisch oxidiert und hydrophiliert. Bei Verwendung von $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ als Aufrauhelektrolyt waren die Verfahrensparameter die gleichen wie in Vergleichsbeispiel A. Bei Verwendung von HCl/AlCl_3 als
15 Aufrauhelektrolyt waren die Verfahrensparameter die gleichen wie in Vergleichsbeispiel B.

20

25

30

Bel- spiel	Ätzmittel	Elektrochemischer Aufrauh-elektrolyt	Farb-/Wasser- Balance- bereich	Auflage in 1000	Rauh- tiefe (μ)	Topo- graphie	Poren- durch- messer (μ m)
2	100 g/l HNO_3 (100%) + 100 g/l NH_4F	8 g/l HCl + 40 g/l AlCl_3	28 bis 56	250	6,5	3-dimen- sional	6-10
3	100 g/l HNO_3 (100%) + 100 g/l NH_4HF_2	13 g/l HNO_3 + 65 g/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	30 bis 56	205	5,7	3-dimen- sional	2- 6
E	100 g/l HNO_3 (100%)	13 g/l HNO_3 + 65 g/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	36 bis 42	150	4,5	ebene Oberfläche	2,6
F	50 g/l NH_4F	13 g/l HNO_3 + 65 g/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	32 bis 46	160	4,7	praktisch eben	2,6
G	50 g/l NH_4HF_2	13 g/l HNO_3 + 65 g/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	32 bis 44	160	4,8	praktisch eben	4,6
4	50 g/l NH_4F + 50 g/l NH_4HF_2 + 50 g/l HNO_3	13 g/l HNO_3 + 65 g/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	28 bis 54	210	6,1	3-dimen- sional	4,7
5	100 g/l NH_4F + 100 g/l HCl (37%)	8 g/l HCl + 40 g/l AlCl_3	26 bis 58	265	6,4	3-dimen- sional	6,9

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 18 -

Vergleichsbeispiel A gibt ein vom Stand der Technik bekanntes übliches Verfahren zur Herstellung eines mittels $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ elektrochemisch aufgerauhten Trägermaterials aus Aluminium an.

5 Vergleichsbeispiel B gibt ein vom Stand der Technik bekanntes übliches Verfahren zur Herstellung eines mittels HCl/AlCl_3 elektrochemisch aufgerauhten Trägermaterials aus Aluminium an.

10 Die Vergleichsbeispiele C und D zeigen die Vorteile einer Ätzbehandlung vor der elektrochemischen Aufrauung an. Durch Vergrößerung der Rauhtiefe erhält die Oberfläche hier im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen A und B
15 eine dreidimensionale Struktur. Dies bewirkt die Farb-/Wasser-Balance über einen größeren Bereich. Die Druckversuche lassen jedoch erkennen, daß die elektrochemische Aufrauung durch dieses Verfahren nicht ersetzt werden kann, da die Druckauflage sinkt.

20 Beispiel 1 verdeutlicht den Vorteil, der erfindungsgemäß erzielt wird, wenn zunächst zur Erlangung einer vergrößerten, dreidimensionalen Oberfläche geätzt und anschließend zur Erlangung einer sehr porenreichen Oberfläche
25 elektrochemisch aufgerauht wird. In diesem Fall wird sowohl die verbesserte Farb-/Wasser-Balance, als auch die Druckauflage erhöht.

30 Die Beispiele 2, 3, 4 und 5 zeigen den Nutzen, den die Verwendung einer Säure und einer ein Fluorid enthalten-

0167751

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 19 -

den Verbindung als Beizmittel vor der elektrochemischen
Aufrauhung im Hinblick auf eine Verbesserung der Farb-/
Wasser-Balance und der Druckauflage mit sich bringt.

- 5 Die Vergleichsbeispiele E, F und G zeigen, daß die Ver-
wendung einer Säure ohne den Zusatz einer fluorhaltigen
Verbindung oder einer fluorhaltigen Verbindung ohne den
Zusatz einer Säure keinesfalls ausreichend ist, um
wesentlich bessere Ergebnisse zu erreichen als in den
10 anderen Vergleichsbeispielen.

-.--.

15

20

25

30

0167751

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

84/K099

- 20 -

9. Mai 1985
WLK-Dr.K.-wf

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen
für Druckplattenträger, wobei man zunächst aufrauht
und anschließend anodisch oxidiert, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man den Träger
- 10 a) mit einem wäßrigen Bad enthaltend
- I) 1 bis 25 Gew.-% an Salz- und/oder Salpetersäure
und
II) 1 bis 25 Gew.-% an einer fluorionenhaltigen
Säure oder einem Salz davon
- 15 so lange behandelt, um eine Ätzung hervorzurufen
und
- 20 b) eine elektrochemische Behandlung im einem wäßrigen
Elektrolyten enthaltend Salz- oder Salpetersäure,
gegebenenfalls unter Zusatz von Salzen dieser
Säuren vornimmt und
- 25 c) in einem wäßrigen Elektrolyten enthaltend Schwefel-
säure oder Phosphorsäure anodisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Bestandteil II) aus HF, HSiF₆, HPF₆, HBF₄,
K₂ZrF₆, K₂TiF₆, NH₄F oder NH₄HF₂ besteht.

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 21 -

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Elektrolyten b) zusätzlich wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe Oxalsäure, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid, Wasserstoffperoxid oder Borsäure zusetzt.
5
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Bad a) zusätzlich wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe Ammonium-,
10 Kalium-, Natrium- oder Lithiumpersulfat, -peroxydisulfat, -disulfat oder Sulfonsäure zusetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gehalt an a) auf 5 bis 25
15 Gew.-% einstellt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung im Schritt a) wenigstens 5 sec durchführt.
20
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung im Schritt a) bei 10 bis 95 °C durchführt.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man im Schritt a) mit Wechsel- oder Gleichstrom mit 30 bis 45 A/dm² arbeitet.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in Schritt b)

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 22 -

Salpetersäure in einer Konzentration von 3 bis 500 g/l enthält.

- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in Schritt b) Salzsäure in einer Konzentration von 3 bis 100 g/l enthält.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrochemische Behandlung im Schritt b) mit einer Stromstärke von 30 bis 120 A/dm² durchführt.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Anodisierung nach Schritt c) mit einer Säurekonzentration von 10 bis 20 Gew.-% und bei einer Temperatur von 20 bis 80 °C durchführt.
- 20 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Anodisierung eine Hydrophilierung durchführt.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Verbindung aus der Gruppe Polyvinylphosphonsäure, Natriumsilikat, Hydrofluorzirkonsäure oder Alkalizirkonfluorid hydrophiliert.
- 30 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man abschließend eine lichtempfindliche Schicht aufbringt.

0167751

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 23 -

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet,
daß man eine lichtempfindliche Schicht aufbringt,
die eine Verbindung aus der Gruppe aromatisches
Diazoniumsalz oder Chinondiazid enthält.

5

-. - . -

10

15

20

25

30

Km.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0167751
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 5850

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	GB-A-1 027 695 (JESTL) * Seite 1, Zeilen 10-16, 73-82; Beispiel; Patentansprüche 1-8 *	1, 2, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15	B 41 N 1/08 C 23 F 1/20 C 25 F 3/04 C 25 D 11/04
X	AU-B- 15 448 (NAMEPLATES AND DIALS) (1970) * Seite 3, Zeilen 12-22; Seite 5, Zeilen 1-9, 13-18; Patentansprüche 1-9 *	1, 2, 6, 7, 10, 13, 14, 15	
A	US-A-4 396 468 (WALLS) * Patentansprüche *	3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) B 41 N 1/08 C 23 F 1/20 C 25 F 3/04
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-09-1985	
		Prüfer VAN LEEUWEN R.H.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X	von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
Y	von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
A	technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument
O	nichtschriftliche Offenbarung		
P	Zwischenliteratur		
T	der Erfindung zugrunde liegende Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument